

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 820 806 A1**

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication  
28.01.1998 Bulletin 1998/05

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **B01J 8/00**, B01J 8/18,  
B01J 8/22, C10G 2/00

(21) Numéro de dépôt. **97401637.0**

(22) Date de dépôt: 08.07.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorité: 26.07.1996 FR 9609552

(71) Demandeurs:

- **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
92502 Rueil-Malmaison (FR)
- **Agip Petroli**  
Roma (IT)

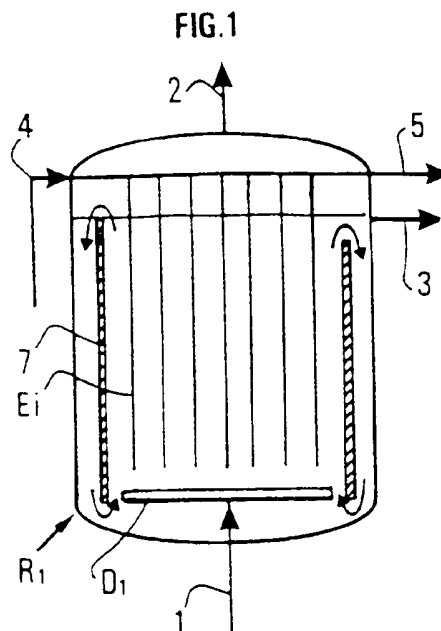
(72) Inventeurs:

- **Casanave, Dominique**  
69100 Villeurbanne (FR)
- **Galtier, Pierre**  
38209 Vienne Cedex (FR)
- **Viltard, Jean-Charles**  
26000 Valence (FR)

(74) Mandataire: **Andrœeff, François**  
Institut Français du Pétrole,  
4, avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil-Malmaison (FR)

(54) Procédé et descriptif pour le fonctionnement d'une colonne à bulles triphasique avec application en synthèse fischer-tropsch

(57) L'invention concerne un procédé permettant de faire fonctionner de manière optimale un réacteur triphasique à bulles contenant une suspension de particules solides au sein d'un liquide caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de bulles, à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur (1) une phase gazeuse contenant le (ou les) réactif(s) nécessaire(s) à la production des produits recherchés et on recircule au moins une partie de la fraction liquide et éventuellement de la fraction solide de ladite suspension, prélevée à proximité d'une extrémité dudit réacteur et réintroduite à proximité de l'autre extrémité dudit réacteur, avec une vitesse du liquide  $U_l$  au sein du réacteur au moins égale et de préférence supérieure à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides. L'invention concerne aussi un dispositif permettant le fonctionnement optimal dudit procédé. L'invention concerne enfin l'utilisation desdits procédé et dispositif en synthèse Fischer-Tropsch.



**EP 0 820 806 A1**

## Description

La présente invention concerne un procédé permettant de faire fonctionner de manière optimale une colonne à bulles triphasique ("slurry bubble column" en anglais), contenant trois phases soit une phase liquide, une phase solide et une phase gazeuse. Dans une telle colonne, les particules sont maintenues en suspension dans le liquide par introduction de bulles de gaz à proximité de la partie basse de la colonne. La présente invention concerne aussi un dispositif permettant le fonctionnement de la colonne à bulles dans les conditions optimales du présent procédé. Elle a encore pour objet l'application de ce procédé et de cet appareil pour la synthèse d'hydrocarbures essentiellement linéaires et saturés, de préférence ayant au moins 5 atomes de carbone dans leur molécule, par réduction de gaz de synthèse  $\text{CO}-(\text{CO}_2)\text{H}_2$ , c'est-à-dire de mélange de monoxyde de carbone d'oxyde et d'hydrogène, et éventuellement de dioxyde de carbone, selon le procédé Fischer-Tropsch. La présente invention s'applique plus particulièrement aux réactions exothermiques se produisant à température élevée par exemple au-dessus de 100 °C et le plus souvent au-dessus de 150 °C, et généralement sous une pression absolue supérieure à 0,1 mégapascal (MPa) et souvent supérieure à 0,5 MPa. Parmi ces réactions on peut citer les hydrogénations, les aromatisations, l'hydrodésulfuration, l'hydrodénitrogénéation, les hydrotraitements en particulier les hydrotraitements de résidus, ainsi que l'hydroformylation. Ces réactions sont décrites par exemple dans le livre de J.F. LePage publié aux éditions Technip en 1987 sous le titre "Applied Heterogeneous Catalysis". La présente invention s'applique bien en particulier aux réactions d'hydrogénation. L'invention a été développée pour son application à l'hydrogénation du monoxyde de carbone à laquelle elle s'applique particulièrement bien et qui constitue le domaine d'application préféré de la présente invention.

Les colonnes à bulles comprennent un milieu liquide contenant en suspension des particules solides, généralement en majeure partie des particules catalytiques, et comporte au moins un moyen d'introduction d'au moins une phase gazeuse de réactifs par l'intermédiaire d'au moins un moyen de distribution qui produit des bulles de gaz ayant habituellement un diamètre relativement faible soit (à titre indicatif) généralement de 0,5 à 20 mm de diamètre. Ces bulles de gaz montent dans la colonne et les réactifs sont absorbés par le liquide et diffusent vers le catalyseur au contact duquel les réactifs sont convertis en produits gazeux et/ou liquides suivant les conditions de la réaction et le type de catalyseur. Les produits gazeux comprenant les réactifs gazeux non convertis et les produits gazeux formés au cours de la réaction sont collectés à proximité du sommet de la colonne et la suspension contenant le liquide servant à former la suspension du catalyseur et les produits liquides formés au cours de la réaction est récupérée par une ligne située à un niveau situé à proximité du niveau supérieur de la suspension dans la colonne. Les particules solides sont ensuite séparées du liquide par tout moyen bien connu de l'homme du métier, par exemple par filtration, pour récupérer les produits liquides formés au cours de la réaction.

Dans le cas de réactions fortement exothermiques comme la synthèse Fischer-Tropsch, les colonnes à bulles utilisées comme réacteur opérant en slurry sont généralement préférées aux réacteurs opérant en lit fixe. En particulier on obtient à l'aide de cette technique de meilleurs coefficients de transfert de chaleur, une meilleure homogénéité de la température et de faibles pertes de charge. Cette technologie de réacteur présente cependant un inconvénient majeur connu de l'homme du métier : la productivité du catalyseur est limitée, en particulier dès que l'on augmente le diamètre des réacteurs ou la vitesse linéaire des gaz.

La suite de la description est effectuée en liaison avec la synthèse d'hydrocarbures selon le procédé Fischer-Tropsch sans que cela ne doive être considéré comme une limitation de l'application du dispositif de l'invention, ni du procédé de fonctionnement dudit dispositif.

Dans le cadre d'une telle synthèse d'hydrocarbures, il est connu de l'homme du métier deux types différents de mise en oeuvre comme cela est décrit dans de nombreux brevets et en particulier dans les brevets EP-B-450.861 et EP-B-450.860. Ces deux types de mises en oeuvre sont d'une part l'utilisation de réacteurs à agitation totale continue ou réacteurs parfaitement agités et d'autre part l'utilisation de réacteurs à écoulement piston. La grande différence entre ces deux types de mises en oeuvre est la concentration des réactifs qui fournit la force motrice pour la réaction. Dans le système à agitation totale continue la concentration des réactifs est la même en tout point du réacteur alors que dans le système piston la concentration des réactifs diminue régulièrement le long du lit catalytique de l'entrée du réacteur vers la sortie du réacteur et la vitesse de réaction est obtenue en intégrant la fonction de vitesse de l'entrée à la sortie.

Dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures la vitesse de conversion du monoxyde de carbone et la sélectivité du produit dépendent de la pression partielle des réactifs que sont l'hydrogène et le monoxyde de carbone, et dans certain cas, des produits, par exemple de l'eau en contact avec le catalyseur. Les caractéristiques de mélange du réacteur sont donc très importantes pour déterminer les performances du catalyseur. Elles permettent en effet de connaître la composition de la phase gazeuse en un point particulier quelconque du réacteur.

L'utilisation de colonne à bulles pour effectuer une réaction très exothermique telle que la synthèse d'hydrocarbures par réduction catalytique du monoxyde de carbone présente un avantage certain au niveau de l'élimination des calories par échange de chaleur au moins en partie par le liquide servant à la mise en suspension des particules solides de catalyseur.

Dans la technique antérieure, telle que par exemple elle est décrite dans le brevet EP-450860, il est impérativement recommandé de maintenir le catalyseur à l'état fluidisé au sein du liquide. Dans ce cas le maintien des particules à l'état fluidisé nécessite un contrôle adéquat de l'introduction des bulles de gaz et de leur bonne répartition au sein du réacteur de manière à éviter d'une part le rétro mélange (des fractions solide et liquide, induit par la fraction gazeuse) et d'autre part la décantation des particules solides. Toutefois si la dispersion des bulles de gaz est trop importante le réacteur change de mode de fonctionnement et se rapproche du mode de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité. Le contrôle de la vitesse du gaz en liaison avec le diamètre du réacteur qui sont deux paramètres jouant sur la dispersion des bulles de gaz est donc primordial.

La présente invention concerne un dispositif et un procédé permettant d'améliorer de façon importante la productivité du catalyseur choisi pour effectuer la réaction. On a découvert que l'expansion du catalyseur et l'uniformité de sa concentration peut être augmentée et par conséquent que la sélectivité ainsi que la productivité du catalyseur peuvent être améliorées et également le transfert de chaleur facilité, par recyclage d'une partie de la suspension qui sera réintroduite à proximité d'une extrémité de la colonne opposée à l'extrémité à partir de laquelle la suspension a été extraite de la colonne, induisant ainsi une vitesse liquide diminuant la décantation des particules solides et le rétro mélange.

La description du brevet EP-B-450860 dissuade l'homme du métier d'utiliser une recirculation de liquide car elle implique, dans le cas d'une recirculation assistée mécaniquement, l'ajout de pompes et de filtres supplémentaires qui influent sur les coûts d'investissement et de fonctionnement et qui compliquent la mise en oeuvre du procédé.

On a découvert que l'avantage de la recirculation notamment en terme de gain de productivité est suffisamment important dans le cas d'une recirculation assistée mécaniquement à l'aide de pompes, pour que celle-ci soit envisagée, contrairement à ce qu'affirme la description du brevet EP-B-450.860.

Dans sa forme la plus large la présente invention concerne un dispositif comprenant un réacteur sensiblement vertical contenant une suspension d'au moins un solide formé au moins en partie de particules catalytiques dans au moins un liquide comportant au moins un moyen d'introduction de gaz généralement sous forme de bulles à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur, au moins un moyen de soutirage de gaz à proximité de l'extrémité supérieure dudit réacteur, au moins un moyen de soutirage d'au moins une partie de la suspension à proximité du niveau le plus haut de la fraction liquide de ladite suspension dans ledit réacteur, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un moyen de recirculation d'au moins une partie de la fraction liquide de ladite suspension et éventuellement de la fraction solide de ladite suspension permettant d'obtenir une vitesse de circulation de la suspension  $U_1$  au sein du réacteur au moins égale et de préférence supérieure à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides.

Ainsi le dispositif selon la présente invention peut comporter le recyclage que la fraction liquide de la suspension essentiellement exempte de la fraction solide de la suspension. Dans ce cas la fraction solide est séparée et peut être également recyclée séparément au moins en partie, de préférence en majeure partie, le plus souvent après réactivation des particules de catalyseur. Mais la fraction solide séparée peut aussi être tout simplement en partie, de préférence en majeure partie, stockée ou détruite.

Le dispositif de la présente invention peut aussi comporter le recyclage d'au moins une partie, de préférence la majeure partie, des fractions liquide et solide de la suspension.

La recirculation peut être interne ou externe (par rapport au réacteur) et peut être assistée mécaniquement (par exemple à l'aide d'une pompe) ou non (recirculation induite par la différence de densité entre la suspension (le "slurry") aérée par la phase gaz et le "slurry" recirculé non aéré). La recirculation non assistée mécaniquement est parfois dénommée recirculation naturelle. La vitesse  $U_1$  de la suspension en circulation dans le réacteur est de préférence supérieure à 0,5 cm/s et habituellement d'environ 0,5 cm/s à environ 20 m/s, de préférence d'environ 1 cm/s à environ 10 m/s et de façon encore plus préférée d'environ 1 cm/s à environ 5 m/s.

Pour opérer la colonne à bulles avec une recirculation interne du slurry, un cylindre directeur 7 ("draft tube") est inséré à l'intérieur de la colonne à bulles (figure 1). Dans ce cas, la circulation du liquide n'est pas assistée mécaniquement: elle est seulement induite par la différence de densité existante entre le "slurry" aéré par la phase gazeuse et le "slurry" non aéré après désengagement des bulles (effet gazosiphon). Pour ce type d'opération, la distribution des gaz peut se faire à l'intérieur ou à l'extérieur du cylindre directeur et des surfaces d'échange de chaleur peuvent être insérées à l'intérieur et/ou à l'extérieur de ce cylindre afin d'évacuer les calories de la réaction.

Pour opérer la colonne à bulles avec une recirculation externe du slurry, deux cas sont envisagés selon que cette recirculation s'établit de façon naturelle (figure 2) ou soit assistée mécaniquement (figure 3). Dans le cas schématisé sur la figure 2 la conduite de recyclage a des dimensions relativement importantes et suffisantes pour assurer cette recirculation naturelle. Cette conduite aura par exemple un volume au moins égal à au moins le dixième du volume du réacteur et de préférence au moins égale au quart de ce volume.

Dans une forme particulière de réalisation le dispositif selon la présente invention comporte au moins un échangeur de chaleur situé soit à l'intérieur du réacteur soit à l'extérieur du réacteur sur la conduite de recirculation de la suspension. Selon cette réalisation comme schématisé sur la figure 2 cette conduite peut comporter une calandre de dimensions plus importantes et de préférence suffisantes pour permettre la mise en place dans cette calandre d'un faisceau

de tubes d'échange de chaleur. Dans le cas schématisé sur la figure 3 illustrant une recirculation mécaniquement assistée la conduite de recirculation comporte un échangeur de chaleur.

Dans le cas d'une recirculation externe établie de façon naturelle (effet gazosiphon), le débit de liquide recirculé dépend non seulement de la différence de densité entre le slurry aéré et le slurry recirculé, mais aussi de l'ensemble des pertes de charge de l'installation. La recirculation externe du slurry peut être effectuée à l'aide de pompes. Dans ce cas, le débit de liquide recirculé peut être choisi de façon à optimiser les performances du réacteur et peut être effectuée à co-courant ou à contre-courant par rapport au gaz. On opère de préférence à co-courant de gaz et de liquide.

Dans le cas d'une recirculation externe établie de façon naturelle le calcul de l'échangeur de chaleur qui peut se situer à l'intérieur de la colonne à bulles et/ou dans la boucle de recyclage est donc très important : le design d'un échangeur de chaleur pour lequel les pertes de charge sont faibles permet de recirculer une très forte quantité de slurry (entre 1 et 80 000 m<sup>3</sup>/h) et d'atteindre des vitesses linéaires de la phase liquide importantes (souvent d'environ 0,5 cm/s à 1 m/s).

Dans une forme particulière de réalisation de l'invention le réacteur comporte au moins un échangeur de chaleur interne. Le dispositif selon l'invention peut avantageusement comprendre au moins un échangeur de chaleur interne au réacteur et au moins un échangeur de chaleur dans la boucle de recirculation, soit inclus dans l'enceinte du réacteur dans le cas d'un dispositif comprenant un moyen de recirculation naturelle interne au réacteur, soit externe dans les autres cas.

Cette recirculation du slurry permet dans tous les cas d'améliorer la productivité du catalyseur, par rapport au mode opératoire classique bien connu de l'homme du métier qui consiste à opérer avec une phase liquide stagnante comme cela est montré dans l'exemple 2 ci-après. Les performances du réacteur opéré de la façon décrite dans la présente invention sont largement améliorées probablement pour les raisons suivantes : la convection du liquide permet tout d'abord de réduire de façon notable le degré de rétro mélange, la productivité du catalyseur augmente ; la mise en suspension du catalyseur est plus uniforme ; Les coefficients de transfert de chaleur et de masse sont améliorés.

L'invention concerne également un procédé permettant de faire fonctionner de manière optimale un réacteur triphasique à bulles contenant une suspension de particules solides au sein d'un liquide caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de bulles, à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur une phase gazeuse contenant le (ou les) réactif(s) nécessaire(s) à la production des produits recherchés et on recircule au moins une partie, de préférence la majeure partie, de la fraction liquide et éventuellement de la fraction solide de ladite suspension prélevée à proximité d'une extrémité dudit réacteur et réintroduite à proximité de l'autre extrémité dudit réacteur avec une vitesse du liquide  $U_1$  au sein du réacteur au moins égale et de préférence supérieure à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend la recirculation d'une partie, de préférence la majeure partie, de la suspension c'est-à-dire des fractions solide et liquide de la suspension.

La vitesse  $U_1$  de la suspension en circulation est de préférence supérieure à 0,5 cm/s et habituellement d'environ 0,5 cm/s à environ 20 m/s, de préférence d'environ 1 cm/s à environ 10 m/s et de préférence d'environ 1 cm/s à environ 5 m/s.

Dans le cas de réalisation préférée de la présente invention qui concerne la synthèse d'hydrocarbures par réduction du monoxyde de carbone les particules solides sont au moins en partie des particules d'un catalyseur bien connu de l'homme du métier pour catalyser cette réaction. Tout catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch, de préférence à base de fer ou de cobalt peut être utilisé. On utilise de préférence des catalyseurs à base de cobalt dans lesquels le cobalt est présent en quantité suffisante pour être catalytiquement actif pour la synthèse Fischer-Tropsch. Habituellement, les concentrations de cobalt peuvent être d'au moins environ 3 % poids, de préférence 5 à 45 % poids et de manière plus préférée d'environ 10 à 30 % poids par rapport au poids total de catalyseur.

Le cobalt et éventuellement les éléments promoteurs sont dispersés sur un support qui comprend généralement de l'alumine, de la silice ou de l'oxyde de titane, et qui peut contenir d'autres oxydes tels que, par exemple, des oxydes de métaux alcalin, alcalino-terreux ou de terres rares.

Le catalyseur peut également contenir un autre métal, qui est soit actif en tant que catalyseur Fischer Tropsch, par exemple un métal des groupes 6 à 8 de la classification périodique des éléments tels que le ruthénium, soit un métal promoteur tels que le molybdène, le rhénium, le hafnium, le zirconium, le cérium ou l'uranium. Le(s) métal (métaux) promoteur(s) est (sont) habituellement présent(s) à raison d'au moins 0,05 : 1 par rapport au cobalt, de préférence d'au moins 0,1 : 1 et mieux encore de 0,1 : 1 à 1 : 1.

Par exemple il est possible d'utiliser un catalyseur contenant du cobalt, au moins un élément additionnel M choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène et au moins un élément additionnel N choisi dans le groupe formé par les éléments des groupes Ia, IIa, Ib, le ruthénium, le palladium, l'uranium, le praséodyme et le néodyme, le cobalt. Les éléments M et N étant dispersés sur un support, ledit catalyseur étant de préférence préparé par gélification ainsi que le décrit le brevet FR-A-2.677.992. Il est aussi possible d'utiliser un catalyseur préparé par gélification contenant du cobalt, du ruthénium et du cuivre, ainsi que le décrit le brevet US-A-5.302.622. Mais tout catalyseur connu de l'homme du métier est aussi envisageable.

Le catalyseur est généralement sous forme de poudre fine calibrée ayant habituellement un diamètre d'environ 10 à 700  $\mu\text{m}$  souvent d'environ 10 à 200  $\mu\text{m}$ , et le plus souvent d'environ 20 à 100  $\mu\text{m}$ . Il est utilisé en présence d'une phase gazeuse et d'une phase liquide. Dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch, tout liquide inerte ou effluent de la réaction peut convenir en tant que phase liquide. La phase liquide peut par exemple être constituée par un ou plusieurs hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone par molécule.

Le fonctionnement des colonnes à bulles requiert le contrôle de variables autres que la température, la pression et le rapport des gaz de synthèse. Le milieu liquide utilisé pour mettre en suspension le catalyseur peut ainsi être de manière générale n'importe quelle matière qui soit liquide aux températures et aux pressions d'exploitation, qui maintienne le catalyseur en suspension, qui soit relativement ou largement inerte dans les conditions réactionnelles et qui constitue un bon solvant pour les réactifs (tels que le monoxyde de carbone et l'hydrogène dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch). Comme matières appropriées dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch, on peut citer des paraffines saturées ou des polymères oléfiniques bouillant au-dessus d'environ 140 °C, de préférence d'au moins environ 280 °C. En outre, des milieux de suspension appropriés peuvent être des paraffines produites par réaction Fischer-Tropsch avec n'importe quel catalyseur de réaction Fischer-Tropsch, mieux encore des liquides qui bouillent au-dessus d'une température d'environ 350 °C, mieux encore à une température de 370 à 560 °C. Au fur et à mesure que la réaction progresse, la paraffine locale, c'est-à-dire la paraffine produite par le procédé de la présente invention, remplacera la matière utilisée à des fins de démarrage et éventuellement le milieu de suspension sera de préférence de manière sensiblement complète, par exemple d'au moins 90 %, de la paraffine locale.

La charge de solides, c'est-à-dire le volume de catalyseur par volume de suspension ou de diluant, va jusqu'à environ 50 % et se situe de préférence dans une plage de 5 à 40 %.

Le gaz d'alimentation, qui comprend dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, peut être dilué avec une certaine quantité d'un autre gaz, c'est-à-dire le plus souvent à raison de moins d'environ 30 % en volume, de préférence de moins d'environ 20 % en volume, notamment de l'azote, du méthane ou du  $\text{CO}_2$ . Le gaz d'alimentation est habituellement introduit dans le fond du réacteur et barbote à travers celui-ci jusqu'au sommet du réacteur. L'emploi de niveaux plus élevés de gaz diluant non seulement limite la quantité maximum de produits formés par volume total de gaz acheminé au réacteur, mais nécessite également des stades de séparation coûteux pour éliminer le diluant des réactifs intéressants. La vitesse du gaz d'alimentation est habituellement aussi élevée que possible, tout en évitant la formation de mousse qui se produit lorsque des bulles de gaz ne se dégagent pas du liquide. On obtient donc un fonctionnement stable lorsque le gaz contenu dans la suspension n'augmente pas en fonction du temps ou n'augmente que légèrement. La formation de mousse se produit lorsque le temps de séjour du gaz augmente en fonction du temps. La charge de gaz peut être définie comme la fraction de gaz dans le mélange de suspension à trois phases. Les vitesses appropriées du gaz sont celles qui entraînent la mise en suspension des particules dans le milieu liquide et sont habituellement supérieures à environ 1 cm/seconde.

Les conditions réactionnelles pour les procédés de synthèse d'hydrocarbures sont généralement bien connues. Cependant, dans le cadre de la présente invention, les températures peuvent aller de 150 à 380 °C, de préférence de 180 à 350 °C, mieux encore de 190 à 300 °C. Les pressions sont normalement supérieures à environ 0,5 MPa, de préférence 0,5 à 5 MPa, mieux encore d'environ 1 à 4 MPa. L'augmentation de température accroît de manière générale la productivité, toutes choses restant égales par ailleurs; cependant, dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch, la sélectivité pour le méthane tend à augmenter et la stabilité du catalyseur à diminuer quand la température augmente. Ainsi dans un tel cas, bien que la conversion du CO augmente, le rendement en produits liquides souhaitables, par exemple, des produits en  $\text{C}_5^+$ , de préférence en  $\text{C}_{10}^+$ , peut ne pas être aussi important quand la température augmente. Le rapport de l'hydrogène au monoxyde de carbone peut également varier largement. Bien que le rapport stoechiométrique  $\text{H}_2 : \text{CO}$  pour les réactions de Fischer-Tropsch se rapproche de 2,1 : 1, la plupart des procédés en phase de suspension utilisent des rapports  $\text{H}_2 : \text{CO}$  relativement bas. Par exemple, le brevet U.S.-A. 4.681.867 décrit des rapports d'exploitation préférés de l'hydrogène au monoxyde de carbone de 1 : 2 à 1 : 1,4. Les procédés du type à suspension utilisent de manière générale des rapports de  $\text{H}_2 : \text{CO}$  de moins de 1,0 (inclus) et mettent en évidence soit une moindre réactivité du catalyseur, soit des limitations de transfert massique sur le CO pénétrant dans la phase liquide. La présente invention n'est pas limitée à un rapport de  $\text{H}_2 : \text{CO}$  et, en fait, un rapport de  $\text{H}_2 : \text{CO}$  au niveau du rapport stoechiométrique ou à proximité de celui-ci est préféré. Ainsi, les rapports de  $\text{H}_2 : \text{CO}$  peuvent aller de 1 : 1 à 3 : 1, mieux encore de 1,2 : 1 à 2,5 : 1.

Sur les figures 1 à 3 illustrant l'invention les mêmes éléments sont désignés par les mêmes chiffres de référence.

Sur la figure 1 le réacteur R1 comporte une conduite 1 d'introduction du (ou des) réactif(s) gazeux dans un distributeur de bulles de gaz D1, une conduite 2 de sortie des gaz formés au cours de la réaction et des gaz résiduels non transformés au cours de la réaction, une conduite 3 de récupération d'une partie de la suspension. Le réacteur R1 comporte un échangeur de chaleur Ei alimenté par un fluide d'échange par la ligne 4 qui est récupéré par la ligne 5. Il comporte un cylindre directeur ("draft tube") 7 permettant la circulation de la suspension.

Sur la figure 2 est schématisé un réacteur à circulation naturelle externe comportant une ligne 10 de recirculation de la suspension. La ligne 10 débouche dans une enceinte contenant un échangeur de chaleur Ee alimenté en fluide

caloporteur par la ligne 8. Le fluide caloporteur est récupéré après échange de chaleur par la ligne 9. La suspension refroidie quitte la zone d'échange de chaleur externe au réacteur R1 par la ligne 11 et est réintroduite dans le réacteur R1.

La figure 3 illustre schématiquement le cas d'une circulation assistée mécaniquement à l'aide d'une pompe P1. Les exemples suivant illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### EXEMPLE 1

Réacteur slurry à recirculation externe naturelle. Calcul de l'échangeur de chaleur et du débit de recirculation.

Un logiciel de calcul de réacteur a été spécialement développé pour le design d'un réacteur slurry pour la synthèse Fischer-Tropsch (voir exemple 2 pour la description détaillée de ce modèle). A l'aide de ce modèle numérique, nous avons vu que dans un réacteur de 5 mètres de diamètre et 15 mètres de hauteur, nous pouvons réaliser 91% de conversion d'un mélange de 27 T/h de gaz de synthèse. La chaleur à évacuer est de l'ordre de  $32 \cdot 10^6$  kcal/h.

Tableau 1:

Calcul du réacteur	
<u>Dimensions du réacteur</u>	
Hauteur	15 mètres
Diamètre	5 mètres
<u>Conditions opératoires</u>	
Température entrée	230°C
Température sortie	243°C
Pression	30 bar
Vitesse superficielle de gaz	5 cm/s
Vitesse superficielle de liquide	7.2 cm/s
Débit de liquide recirculé	5100 m <sup>3</sup> /h
<u>Caractéristiques du slurry</u>	
Taux de rétention gazeuse moyen	0.1
Densité du slurry non aéré	680 kg/m <sup>3</sup>
Densité du slurry aéré	612 kg/m <sup>3</sup>
Force motrice gazosiphon	0,100 bar
<u>Performances</u>	
Conversion	91 %
Capacité du réacteur	84 000 T/an
Chaleur dégagée par la réaction	$32 \cdot 10^6$ kcal/h
Taux de rétention gazeuse moyen	0.1

Le tableau 1 rassemble l'ensemble des conditions opératoires choisies pour le calcul du réacteur ainsi que ses performances. La différence de densité entre la phase liquide aérée et la phase liquide recirculée est de 68 kg/m<sup>3</sup>, ce qui correspond à une force motrice d'entraînement pour le gazosiphon de 0,1 bar (1 bar = 0,1 MPa). Il s'agit donc maintenant de calculer un échangeur de chaleur pour évacuer la totalité de la chaleur de la réaction (soit  $32 \cdot 10^6$  kcal/h) et pour lequel la perte de charge est inférieure à la force motrice d'entraînement du gazosiphon, soit 0,1 bar.

Tableau 2:

Calcul de l'échangeur de chaleur	
<u>Description du faisceau de tubes</u>	
Hauteur	15 mètres
Diamètre des tubes	36 mm
Nombre de tubes	1530
<u>Caractéristiques du fluide réfrigérant</u>	
Nature	eau
Température	190°C

Tableau 2: (suite)

Calcul de l'échangeur de chaleur	
Pression	12,5 bar
Débit	2500 T/h
Caractéristiques de l'effluent	
Température entrée calandre	243 °C
Température sortie calandre	230 °C
Débit	5100 m <sup>3</sup> /h
Perte de charge	0,09 bar

Un échangeur de hauteur 15 mètres comportant 1530 tubes de 38 mm de diamètre permet d'évacuer la chaleur de la réaction pour une circulation de liquide de 5100 m<sup>3</sup>/h rentrant à 243°C et sortant à 230°C. La perte de charge due à l'échangeur est de 0,09 bar, ce qui est parfaitement compatible avec la force ascensionnelle liée à la différence de densité entre la colonne de liquide aérée du réacteur et la colonne désaérée de l'échangeur, qui est de 0,1 bar. Ces calculs montrent la faisabilité de la mise en oeuvre du procédé.

## EXEMPLE 2

Comparaison de la productivité d'un réacteur slurry opérant avec une recirculation de la phase liquide avec celle d'une colonne à bulles classique de même taille, pour la synthèse Fischer-Tropsch - Cas d'un réacteur isotherme à co-courant ascendant de gaz et de liquide.

Cette comparaison est basée sur des résultats numériques obtenus avec un logiciel de calcul de réacteur spécialement développé pour le design d'un réacteur slurry pour la synthèse Fischer-Tropsch. Le modèle utilisé pour cette étude est un modèle de dispersion axiale, dont les équations sont les suivantes:

$$-\frac{d}{dz} \left( \frac{\epsilon_i \cdot D_i}{u_i} \cdot \frac{d}{dz} F_j^i \right) + \frac{d}{dz} F_j^i = \pm (k_L a)_i \cdot [C_j^* - C_j] + v_{ij} \cdot r$$

i: indice représentant la phase gaz ou la phase liquide

j: indice du constituant sur lequel est effectué le bilan de matière (CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)

C<sub>j</sub>: concentration de j dans la phase liquide

C<sub>j</sub><sup>\*</sup>: concentration à l'équilibre de j dans la phase liquide

r: vitesse de la réaction de synthèse

ε<sub>i</sub>: taux de rétention de la phase i

u<sub>i</sub>: vitesse superficielle dans la phase i

F<sub>j</sub><sup>i</sup>: flux molaire de j dans la phase i

v<sub>ij</sub>: coefficient stoechiométrique du constituant j dans la phase i pour la réaction de synthèse Fischer-Tropsch

(k<sub>L</sub>a)<sub>i</sub>: coefficient de transfert de masse gaz-liquide pour le composé j

D<sub>i</sub>: coefficient de dispersion dans la phase liquide.

A l'aide de ce modèle numérique, nous avons calculé et comparé la productivité en paraffines produites d'une colonne à bulles de taille industrielle classique avec celle d'une colonne à bulles selon l'invention, équipée d'un cylindre directeur (draft tube). La colonne à bulles a une hauteur de 30 m et un diamètre de 7 m.

Conditions opératoires choisies:

Température : 240°C

Pression: 30 bars Vitesse linéaire de gaz: variable entre 5-20 cm/s (voir tableau 3)

H<sub>2</sub>/CO=2 0

catalyseur à base de cobalt sur silice contenant comme promoteur du molybdène et du ruthénium.

Tableau 3

Vitesse linéaire de gaz et conversion obtenue pour chacun des points représentés sur la figure 4		
type de réacteur	Vitesse linéaire de gaz (cm/s)	Conversion (%)
Réacteur à bulles classique (sans recirculation)	5	95,8
	6	94,7
	7	93,5
	8,5	91,3
	10,5	87,3
	12,5	81,8
	15	73,4
Colonne à bulles avec recirculation interne de liquide	20	56,6
	10	97,8
	11,5	94,6
	13	87,5
	14	81,4
	16	70
	18	60,5
	20	52,9

La figure 4 présente les résultats obtenus et compare les productivités des deux types de réacteur (réacteur "slurry" • (cas (a)) à recirculation interne de liquide par rapport à un réacteur colonne à bulles classique, □ (cas (b)) en fonction de la conversion. La productivité indiquée P est une productivité relative, rapportée à la productivité de la colonne à bulles classique opérant à 95,8% de conversion.

Pour des conversions supérieures à 70%, la productivité du réacteur à recirculation de liquide est toujours supérieure à celle du réacteur classique. Le gain en productivité observé peut être de plus de 100% pour des conversions proches de 95%.

#### Revendications

- Dispositif comprenant un réacteur sensiblement vertical contenant une suspension d'au moins un solide formé au moins en partie de particules catalytiques dans au moins un liquide comportant : a) au moins un moyen d'introduction de gaz à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur, b) au moins un moyen de soutirage de gaz à proximité de l'extrémité supérieure dudit réacteur, c) au moins un moyen de soutirage d'au moins une partie de la suspension, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un moyen de recirculation d'au moins une partie de la fraction liquide de ladite suspension permettant d'obtenir une vitesse de circulation de la suspension  $U_l$  au sein du réacteur au moins égale à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides, et en ce que le gaz et la suspension circulent à contre-courant.
- Dispositif selon la revendication 1 dans lequel le moyen de recirculation permet la recirculation d'au moins une partie de la fraction liquide de la suspension essentiellement exempte de la fraction solide de la suspension.
- Dispositif selon la revendication 1 dans lequel le moyen de recirculation permet la recirculation d'au moins une partie des fractions liquide et solide de la suspension.
- Dispositif comprenant un réacteur sensiblement vertical contenant une suspension d'au moins un solide formé au moins en partie de particules catalytiques dans au moins un liquide comportant : a) au moins un moyen d'introduction de gaz à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur, b) au moins un moyen de soutirage de gaz à proximité de l'extrémité supérieure dudit réacteur, c) au moins un moyen de soutirage d'au moins une partie de la

suspension, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un moyen de recirculation d'au moins une partie de la fraction liquide de ladite suspension, essentiellement exempte de la fraction solide de ladite suspension, permettant d'obtenir une vitesse de circulation de la suspension  $U_1$  au sein du réacteur au moins égale à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides.

5

5. Dispositif selon la revendication 4 dans lequel le gaz et la suspension circulent à contre-courant.

6. Dispositif selon la revendication 4 dans lequel le gaz et la suspension circulent à co-courant.

10

7. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le moyen de recirculation de la suspension permet d'obtenir une vitesse de circulation de la suspension  $U_1$  au sein du réacteur supérieure à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides.

15

8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le moyen de recirculation de la suspension permet d'obtenir une vitesse de circulation de la suspension  $U_1$  au sein du réacteur est au moins égale à 0,5 cm/s.

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le moyen de recirculation est interne au réacteur.

10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le moyen de recirculation est externe au réacteur.

20

11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la recirculation est une recirculation naturelle.

12. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel la recirculation est une recirculation assistée mécaniquement.

25

13. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'il comporte au moins un échangeur de chaleur.

14. Dispositif selon la revendication 13 dans lequel l'échangeur de chaleur est un échangeur interne au réacteur.

30

15. Dispositif selon la revendication 13 dans lequel l'échangeur de chaleur est un échangeur externe au réacteur situé sur la conduite de recirculation de la suspension.

16. Dispositif selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il comporte au moins un échangeur de chaleur sur la boucle de recirculation de la suspension et au moins un échangeur de chaleur interne au réacteur.

35

17. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 16 pour la réalisation de réactions exothermiques se produisant à température élevée supérieure à 100 °C sous une pression absolue supérieure à 0,1 MPa.

40

18. Procédé permettant de faire fonctionner de manière optimale un réacteur triphasique à bulles contenant une suspension de particules solides au sein d'un liquide caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de bulles, à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur une phase gazeuse contenant le (ou les) réactif(s) nécessaire(s) à la production des produits recherchés et on recircule à contre-courant de ladite phase gazeuse au moins une partie de ladite suspension prélevée à proximité d'une extrémité dudit réacteur et réintroduite à proximité de l'autre extrémité dudit réacteur avec une vitesse du liquide  $U_1$  au sein du réacteur au moins égale à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides.

45

19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel on recircule au moins une partie de la fraction liquide de la suspension essentiellement exempte de la fraction solide de la suspension.

50

20. Procédé selon la revendication 18 dans lequel on recircule au moins une partie des fractions liquides et solides de la suspension.

55

21. Procédé permettant de faire fonctionner de manière optimale un réacteur triphasique à bulles contenant une suspension de particules solides au sein d'un liquide caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de bulles, à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur une phase gazeuse contenant le (ou les) réactif(s) nécessaire(s) à la production des produits recherchés et on recircule au moins une partie de la fraction liquide de ladite suspension essentiellement exempte de la fraction solide et prélevée à proximité d'une extrémité dudit réacteur et réintroduite à proximité de l'autre extrémité dudit réacteur avec une vitesse du liquide  $U_1$  au sein du réacteur au moins égale

à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides

22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le gaz et la suspension circulent à contre-courant.

5 23. Procédé selon la revendication 21 dans lequel le gaz et la suspension circulent à contre-courant.

24. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23 dans lequel les particules solides comprennent un catalyseur convenant à l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

10 25. Procédé permettant de faire fonctionner de manière optimale un réacteur triphasique à bulles contenant une suspension de particules solides, comprenant un catalyseur convenant à l'hydrogénation du monoxyde de carbone, au sein d'un liquide caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de bulles, à proximité de l'extrémité inférieure dudit réacteur une phase gazeuse contenant le (ou les) réactif(s) nécessaire(s) à la production des produits recherchés et on recircule au moins une partie de la fraction liquide de ladite suspension prélevée à proximité d'une

15 extrémité dudit réacteur et réintroduite à proximité de l'autre extrémité dudit réacteur avec une vitesse du liquide  $U_1$  au sein du réacteur au moins égale à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides

26. Procédé selon l'une des revendications 18 à 25 dans lequel les particules solides ont un diamètre compris entre 10 et 700  $\mu\text{m}$ .

20 27. Procédé selon l'une des revendications 18 à 26 dans lequel le liquide est une paraffine de synthèse d'hydrocarbure, et le solide est un catalyseur convenant à la synthèse d'une telle paraffine dans des conditions typiques de la réaction de Fischer-Tropsch.

25 28. Procédé selon l'une des revendications 18 à 27 dans lequel la vitesse du liquide  $U_1$  au sein du réacteur est supérieur à la vitesse de sédimentation  $U_s$  des particules solides.

29. Procédé selon l'une des revendications 18 à 28 dans lequel la vitesse du liquide  $U_1$  au sein du réacteur est au moins égale à 0,5 cm/s.

30 30. Procédé selon l'une des revendications 18 à 29 dans lequel on fait circuler au moins une partie de la suspension ou de la fraction liquide de la suspension.

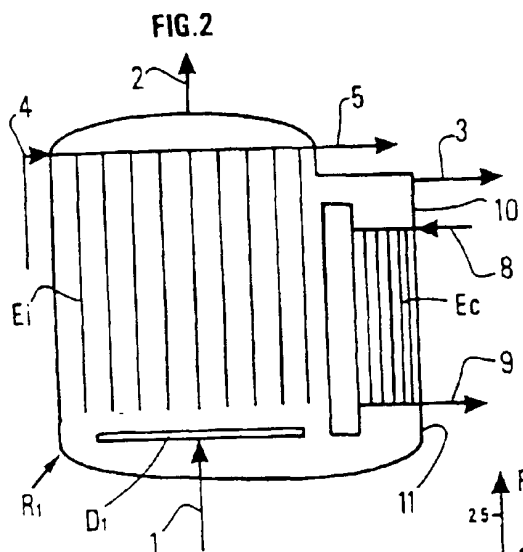
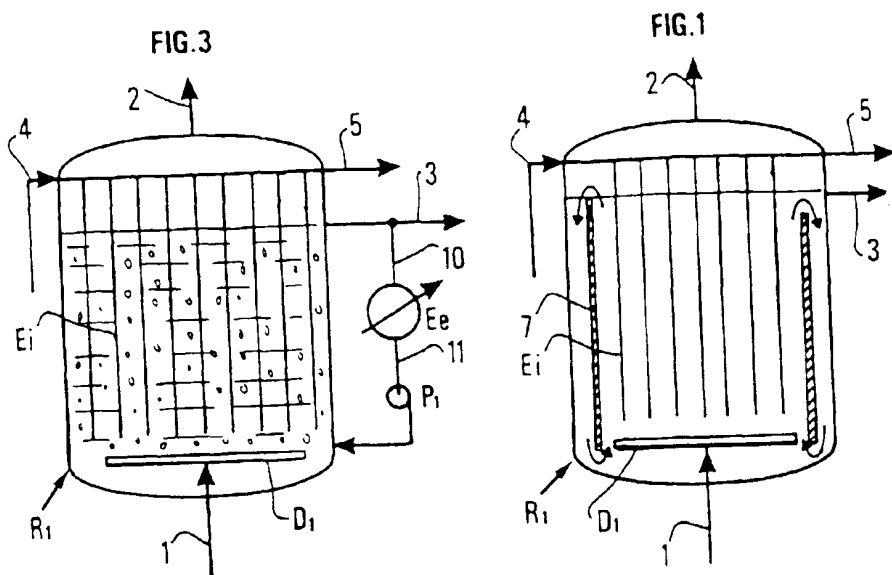
35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 97 40 1637

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
A	US 4 589 927 A (BATTELLE DEVELOPMENT CORPORATION) 20 mai 1986  * colonne 2, ligne 32 - ligne 43; revendications 1,7,8,11,13,14,16; figure 1 * * colonne 2, ligne 52 - ligne 55 * * colonne 3, ligne 1 - ligne 2 * * colonne 4, ligne 25 - ligne 37 * ---	1,3,4, 6-8,10, 12-16, 18,20, 21,25, 26,28-30
A	US 3 754 993 A (NIPPON OIL COMPAGNY LTD.) 28 août 1973  * abrégé; revendications 1,3-5,7; figures 1-3 * * colonne 4, ligne 34 - ligne 41 * * colonne 6, ligne 37 - ligne 45 * * colonne 9, ligne 42 - ligne 49 * * colonne 10, ligne 52 - ligne 56 * * colonne 11, ligne 1 - ligne 5 * * colonne 14, ligne 46 - ligne 48 * * colonne 14, ligne 60 - ligne 63 * * colonne 14, ligne 48 - ligne 53 * ---	1,3,4, 6-9,11, 13,14, 17,18, 20,21, 25,26, 28-30
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		B01J C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE	5 novembre 1997	Lapeyrere, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X particulièrement pertinent à lui seul  Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A annexe-plan technologique  O divulgation non écrite  P document intermédiaire</p> <p>T théorie ou principe à la base de l'invention  E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D cité dans la demande  L cité pour d'autres raisons  &amp; membre de la même famille, document correspondant</p>		

(PC FORM 1503 03 82 E0402)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 40 1637

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
A	US 4 139 352 A (SHELL OIL COMPAGNY) 13 février 1979  * colonne 1, ligne 41 - ligne 49; revendication 1; figure 1 * * colonne 6, ligne 14 - ligne 20 * * colonne 6, ligne 61 - ligne 64 * * colonne 7, ligne 11 - ligne 48 * * abrégé * ---	1,3,4,6, 7,10,11, 13,15, 18,20, 21,24, 25,27,30
A	US 3 901 660 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 26 août 1975  * abrégé; revendication 1; figure 1 * * colonne 1, ligne 63 - ligne 66 * * colonne 4, ligne 25 - ligne 30 * * colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 20 * * colonne 3, ligne 58 - ligne 59 * -----	1-4,6-8, 10,11, 13,14, 17, 19-21, 25,26, 28,30
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
Leu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE	5 novembre 1997	Lapeyrere, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1501 01 82 (104/GU)